

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-271063
 (43)Date of publication of application : 20.10.1995

(51)Int.Cl. G03G 5/05
 G03G 5/05
 G03G 5/06

(21)Application number : 06-083610
 (22)Date of filing : 31.03.1994

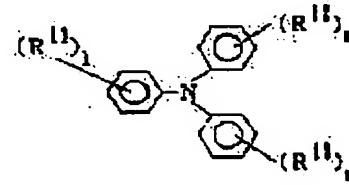
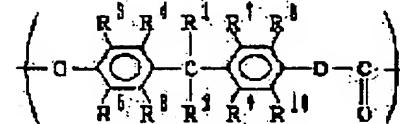
(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD
 (72)Inventor : ASHITANI SEIJI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic photoreceptor with a surface excellent in durability.

CONSTITUTION: This electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer consisting of an electric charge generating layer and an electric charge transferring layer on the electric conductive substrate and a layer forming the surface is the electric charge transferring layer contg. polycarbonate resin having repeating structural units represented by formula I, a mixture of at least two kinds of triphenyl. amine compds. represented by formula II as an electric charge transferring material and ≥ 3 wt.% antioxidant. In the formula I, each of R1 and R2 is H, aliphatic hydrocarbon, arom. hydrocarbon, etc., and each of R3-R10 is H, halogen, aliphatic hydrocarbon, arom. hydrocarbon, etc. In the formula II, each of R11-R13 is H, halogen, alkoxy, etc., or an atomic group required to form a condensed polycyclic group by combination with a benzene ring and each of (k), (m) and (n) is 1-5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-271063

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl.
G 03 G 5/05
5/06

識別記号
101
104 B
5/06
312

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全24頁)

(21) 出願番号

特願平6-83610

(71) 出願人

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(22) 出願日

平成6年(1994)3月31日

(72) 発明者

芦谷 試次
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74) 代理人

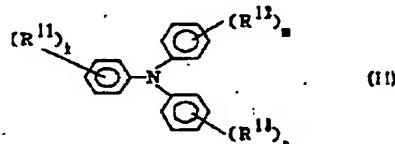
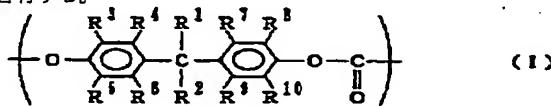
弁理士 渡部 刚

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 耐久性の優れた表面を有する電子写真感光体を提供する。

【構成】 傳電性基体上に電荷発生層と電荷輸送層よりなる感光層を有する電子写真感光体であって、表面を形成する層が電荷輸送層であって、式(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂、式(I)で示されるトリフェニルアミン化合物から選択された少なくとも2種のトリフェニルアミン化合物の混合物よりなる電荷輸送材料、および酸化防止剤3重量%以上を含有する。



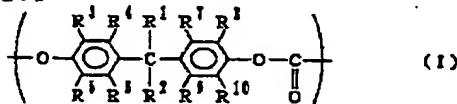
(式中、R¹¹～R¹³はH、ハロゲン、アルコキシ基など、またはベンゼン環と合体して縮合多環基を形成するに必要な原子団、k、mおよびnは1～5)

(式中、R¹、R²はH、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基など、R³～R¹⁰はH、ハロゲン、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基など。)

【特許請求の範囲】

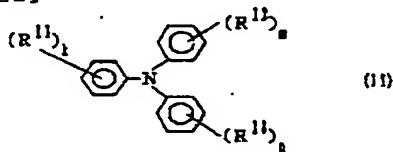
【請求項1】導電性基体上に電荷発生層および電荷輸送層よりなる感光層を有する電子写真感光体において、感光層表面を形成する層が電荷輸送層であって、下記一般式(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂、下記一般式(II)で示されるトリフェニルアミン化合物から選択された少なくとも2種のトリフェニルアミン化合物の混合物よりなる電荷輸送材料、および酸化防止剤3~20重量%を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



(式中、R¹およびR²は、それぞれ水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい脂肪環式炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、またはR¹とR²が結合して置換されていてもよい炭素環または複素環を形成する原子団を表し、R³~R¹⁰は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい脂環式炭化水素基または置換されてもよい芳香族炭化水素基を表し、ただし、R³~R¹⁰のすべてが水素原子を表す場合、R¹およびR²は同時にメチル基を表すことはない。)

【化2】



(式中、R¹¹、R¹²およびR¹³は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換もしくは未置換の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換のアリール基を表すか、またはベンゼン環と合体して縮合多環基を形成するのに必要な原子団を表し、k、mおよびnは、それぞれ1~5の整数を表す。)

【請求項2】上記ポリカーボネート樹脂が粘度平均分子量で3万以上であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】酸化防止剤がヒンダードフェノール構造単位を分子内に有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体、特に耐久性の優れた表面を有する電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体に要求される基本的な特性としては、1) 暗所に於いてコロナ放電等により適当な電位に帯電されること、2) 暗所における帯電保持率がよいこと、3) 光の照射により速やかに電荷を放電すること、4) 光の照射後の残留電位が少ないこと等があげられる。一般的に有機系化合物は無機系化合物に比べ軽量で成膜性および可撓性に優れ、製造コストも低く、さらに毒性も弱い等の利点を有していることから、上記のような要求を満たす光導電性材料として、これまで有機化合物を用いた有機系の電子写真感光体が数多く提案され実用化されている。

【0003】これまで、有機系の電子写真感光体については、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度等の点を改善する目的で、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案されており、そのための材料についても、種々のものが提案され開発されている。例えば、電荷輸送材料としては、特開昭52-72231号公報にピラゾリン化合物、米国特許842431号明細書および特開昭55-52063号公報のヒドロゾン化合物、特開昭57-195254号公報および特開昭54-58445号公報のトリフェニルアミン化合物、特開昭54-151955号公報および特開昭58-198043号公報のスチルベン化合物、特開平1-280763号公報および特開平4-320269号公報等が開示されている。また、結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂が種々の点で優れており、例えば、特開平1-118137号公報には、特定のポリカーボネートとヒンダードフェノール系化合物を含む感光層を有する電子写真感光体が記載され、特開平2-57300号公報には、特定のポリカーボネートとトリアリールアミンを含む電荷輸送層を有する電子写真感光体が記載されている。

【0004】一方、電子写真感光体には当然のことであるが適用される電子写真プロセスに応じた所定の感度、電気特性、さらには光学特性を備えていることが要求される。特に繰り返し使用可能な感光体にあってはその感光体の表面層にはコロナ帯電、トナー現像、紙への転写、クリーニング処理等の電気的または機械的外力が直接加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。また電子写真感光体を感光ドラムとして繰り返し使用すると、クリーニング処理等で常に機械的外力が感光ドラム表面に直接加えられるため、トナーが感光体ドラム表面に融着し、感光ドラム表面を汚染するといった欠点があり、複写機、プリンターにおいて、画像品質が低下するという問題がある。また、電子写真感光体を繰り返し使用する際に、表面層の摩耗量が多いと電気特性の安定性を欠き、さらには画質が劣化していくという不具合も発生してくる。ところが、従来提案されている低分子の有機化合物を電荷輸送材料に用いた電子写真感光体

は、感度、特性が必ずしも十分でなく、また繰り返し帯電および露光を行った際には明部電位と暗部電位の変動が大きく、また、感光層表面の機械的特性、特に耐摩耗性の点で十分でなく、未だ改善すべき点があった。さらにまた、最近、電子写真装置の帯電方法として一般的なコロナ帯電に代わって直接帯電を行うものが実用化されてきている。この方法は装置の簡略化やコロナ放電で生成するオゾンの軽減等に寄与するが、一方で電子写真感光体に直接接触する部材が増えたことにより、上記のようなトナー融着が発生しやすい状況になっている。このような実情からも、トナー融着を起こしにくい電子写真感光体の開発が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の電子写真感光体が有している上記のような問題点を解決することを目的とするものである。すなわち、本発明の目的は、表面を形成する層が、下記(1)～(5)の要求を満足する電子写真感光体を提供することにある。

(1) 表面層の機械的特性、特に耐摩耗性に優れてい
る。

(2) 電気特性、特に繰り返し使用時での残留電位の上昇を抑えることができ、コントラスト電位の変動に優れ、安定性が改善されている。

(3) 画像ぼけ、画像ぬけがなく、高画質／高解像性に優れ、特にオゾンや高温高湿での劣化に対して改善されている。

(4) クリーナー、特にブレードクリーナーによるクリーニング不良が無く、画像品質低下を防止できる。

(5) 電子写真感光体表面層や直接接触帯電部材表面にトナー融着を起こしにくい。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、導電性基体上に感光層を有する電子写真感光体において、少なくとも表面を形成する層が、下記一般式(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂、下記一般式(II)で示されるトリフェニルアミン化合物から選択された少なくとも2種のトリフェニルアミン化合物の混合物よりなる電荷輸送材料、および酸化防止剤3～20重量%を含有することを特徴とする。

【0007】

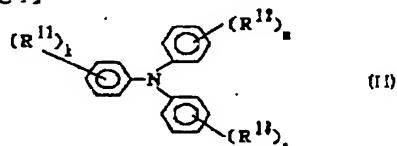
【化3】



(式中、R¹およびR²は、それぞれ水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい脂環式炭化水素基、またはR¹とR²が結合して置換されていてもよい炭素環または複素環を形成する原子団を表し、R³～R¹⁰は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい脂環式炭化水素基または置換されててもよい芳香族炭化水素基を表し、ただし、R³～R¹⁰のすべてが水素原子を表す場合、R¹およびR²は同時にメチル基を表すことはない。)

【0008】

【化4】



(式中、R¹¹、R¹²およびR¹³は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換もしくは未置換の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換のアリール基を表すか、またはベンゼン環と合体して縮合多環基を形成するに必要な原子団を表し、k、mおよびnは、それぞれ1～5の整数を表す。)

【0009】本発明の電子写真感光体において、導電性基体上には感光層が設けられるが、感光層は、電荷発生層と電荷輸送層よりなり、そしてその表面側に電荷輸送層が設けられた層構成を有している。電荷輸送層には、上記一般式(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂、上記一般式(II)で示されるトリフェニルアミン化合物から選択された少なくとも2種のトリフェニルアミン化合物の混合物よりなる電荷輸送材料、および酸化防止剤3～20重量%が含有されている。

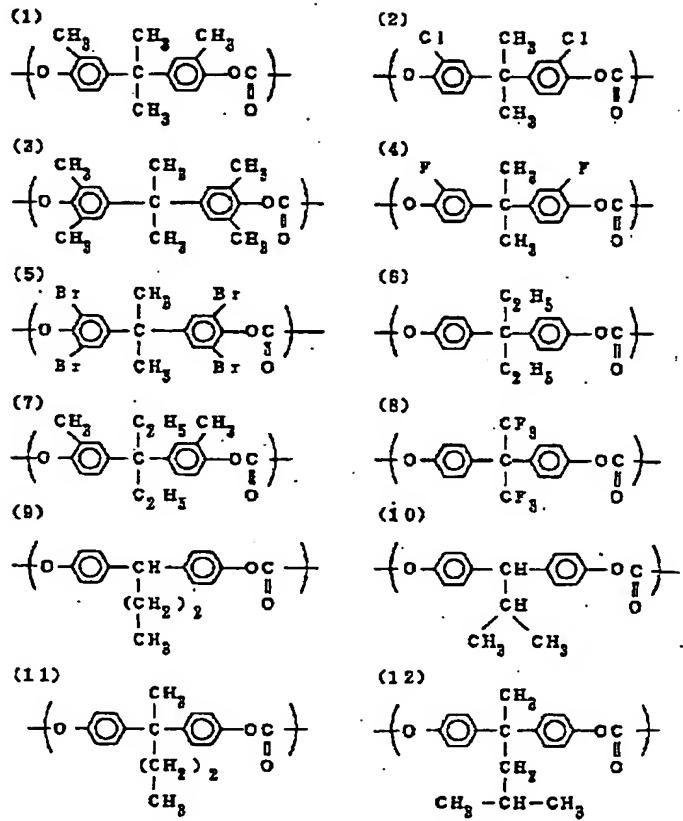
【0010】本発明において使用される上記一般式(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂の具体例を示すと、次の繰り返し構造単位を有するものをあげることができる。

【化5】

(4)

6

5



【0011】

【化6】

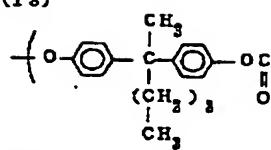
30

40

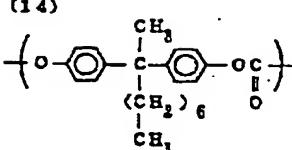
50

7

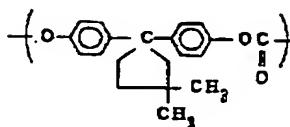
(13)



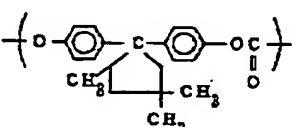
(14)



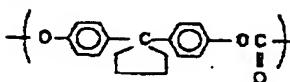
(15)



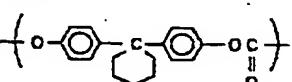
(16)



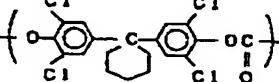
(17)



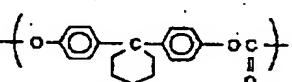
(18)



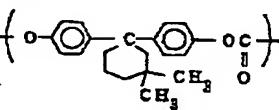
(19)



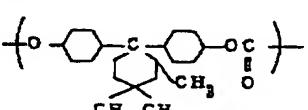
(20)



(21)



(22)

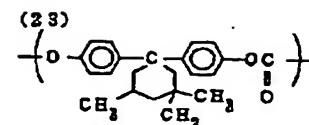


【0012】

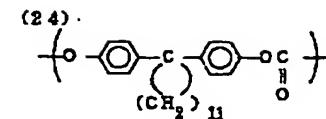
【化7】

8

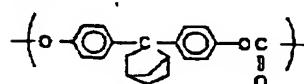
8



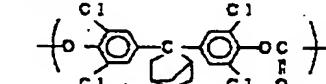
10



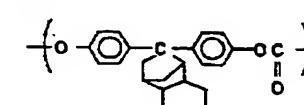
(25)



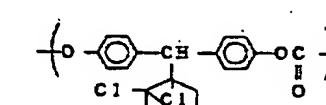
(26)



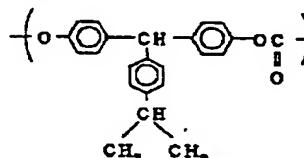
(27)



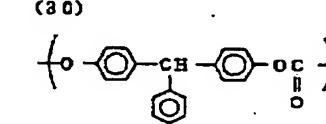
(28)



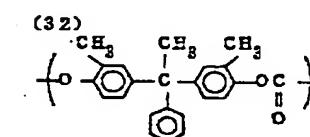
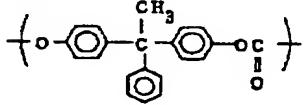
(29)



(30)

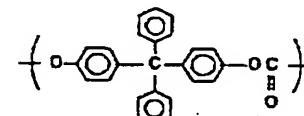


(31)



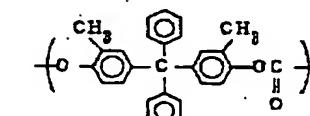
【0013】

(33)

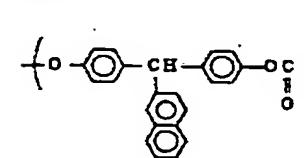


【化8】

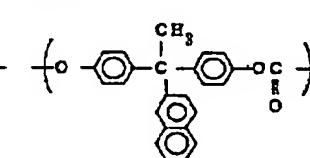
(34)



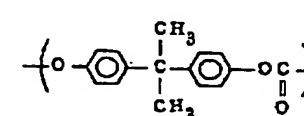
(35)



(36)



(37)



【0014】本発明において、ポリカーボネート樹脂は、上記繰り返し構造単位の単独重合体でもよく、また複数の繰り返し構造単位よりなる共重合体でもよい。ポリカーボネートの分子量としては、粘度平均分子量で30,000以上、特に50,000以上であることが好

ましい。

【0015】また、本発明において使用される上記一般式(I)で示されるトリフェニルアミン化合物の具体例としては、次の表1および表2に記載のものをあげることができる。

【0016】

【表1】

	R ¹¹	k	R ¹²	m	R ¹³	n
1	H	1	H	-	H	-
2	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1
3	4-CH ₃	1	H	1	4-CH ₃	1
4	4-CH ₃	1	2-CH ₃	1	4-CH ₃	1
5	4-C ₂ H ₅	1	4-C ₂ H ₅	1	4-C ₂ H ₅	1
6	4-C ₂ H ₅	1	H	-	4-CH ₃	1
7	H	1	H	-	S-CH ₃	1
8	4-OCH ₃	1	2-CH ₃	1	4-OCH ₃	1
9	4-C ₂ H ₅	1	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1
10	4-C ₂ H ₅	1	H	-	H	-
11	4-C ₂ H ₅	1	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2	2-CH ₃ , 4-CH ₃	2
12	4-C ₂ H ₅	1	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2	4-CH ₃	1
13	4-CH ₃	1	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2
14	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	4-C ₂ H ₅	1
15	S-CH ₃ , 4-CH ₃	2	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2
16	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	4-CH ₃ , C(CH ₃) ₂ H	1
17	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	2-CH ₃ , 4-CH ₃	2
18	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2
19	-○-CH ₃ (4の位)	1	H	1	H	1
20	-○-CH ₃ (4の位)	1	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1

【0017】

【表2】

	R ¹¹	k	R ¹¹	m	X
21	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	
22	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	
23	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2	
24	H	-	H	-	
25	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	
26	H	-	H	-	
27	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	
28	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2	3-CH ₃ , 4-CH ₃	2	
29	H	1	H	1	
30	4-CH ₃	1	4-CH ₃	1	

【0018】本発明においては、これらのトリフェニルアミン化合物は、2種以上を混合して使用する必要がある。トリフェニルアミン化合物を2種類以上混合することにより、接着樹脂に対するトリフェニルアミン化合物の相溶性を改善して、膜からの析出を防止したり、トリフェニルアミン化合物の混合組成比率を増すことができるなどの利点が生じる。また、これら分子相溶性の改善から機械的強度の増加も期待できる。2種以上のトリフェニルアミン化合物の混合比には特に制約はない、例えば2種類のものを混合する場合には1:9ないし9:1、好ましくは3:7ないし7:3の範囲が好ましい。

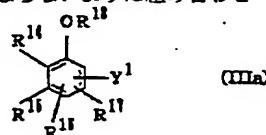
この場合、混合するトリフェニルアミン化合物間でイオノン化ポテンシャルが大きく異なるように組み合わせ

て使用する方が好ましい。これらのトリフェニルアミン化合物は、接着樹脂に100部に対して合計40~200部の範囲で含有させればよい。

【0019】一方、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール構造単位を分子内に有する化合物が好ましく使用される。「ヒンダードフェノール構造単位」とは、フェノール性水酸基のオルト位に分岐状アルキル基等の原子団が存在することで特徴づけられるフェノール系構造単位である。ヒンダードフェノール構造単位を分子内に有する化合物としては、例えば下記一般式(IIIa)~(IIle)で示され化合物があげられる。

【0020】

【化9】



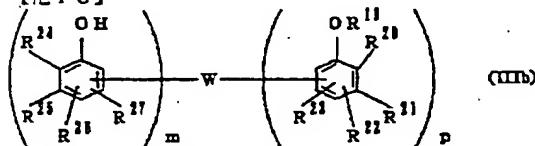
(式中、R¹⁴は分岐状アルキル基、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は水素原子またはヒドロキシ基、アルキル基、アリール基を表し、R¹⁴およびR¹⁵は相互に連結して膜を形成

してもよい。R¹⁸は水素原子、アルキル基またはアルキリデン基を表し、Y¹は水素原子または有機残基を表す。)

【0021】上記一般式中、前記R¹⁴はt-またはs-c-c-C₃～C₄₀アルキル基が好ましい。またR¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷のアルキル基としては、C₁～C₄₀アルキル基が好ましく、アリール基としてはフェニル、ナフチル、ピリジル基等が挙げられる。またR¹⁴とR¹⁵が環となる場合にはクロマン環が好ましい。R¹⁸の表すアルキル基、アルキリデン基としては、炭素数1～40のものが好ましく、特に好ましいのは、炭素数1～18のものである。Y¹としては有機残基が好ましく、有機残基は、ヒンダードアミン構造単位またはヒンダードフェノール構造単位であってもよく、また複数のヒンダードフェノール構造単位が存在する有機構造単位であってもよい。

【0022】

【化10】

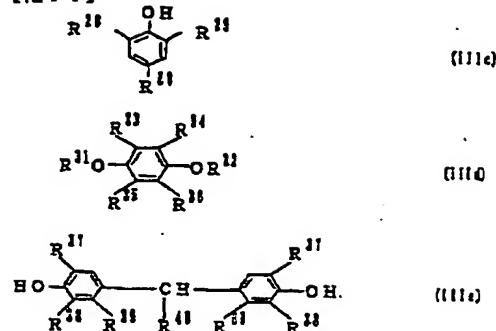


(式中、R¹⁹は水素原子またはアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、R²⁰およびR²¹はそれぞれ分岐状アルキル基を表し、R²¹、R²²、R²³、R²⁵、R²⁶およびR²⁷はそれぞれ水素原子または置換基を表し、Wは連絡基を表し、pおよびrはそれぞれ0または正の整数であり、且つm+pは2～4である。)

【0023】上記一般式中、R¹⁹の表すアルキル基としては、C₁～C₄₀アルキル基であって置換基を有してもよく、置換基としてはアリール、アルコキシ、酸、アミド、ハロゲン等があげられる。またアラルキル基としては、ベンジル基、フェニル基等があげられる。またR²⁰およびR²¹の表す分岐状アルキル基としては炭素数1～40個のもの、例えばt-ブチル、s-e-c-ブチル、s-e-c-オクチル、t-オクチル等があげられる。R²¹、R²²、R²³、R²⁵、R²⁶およびR²⁷が置換基を表す場合の具体例としては、例えばアリール、アルコキシ、酸、アミド、ハロゲン等があげられる。また連絡基Wとしては、例えば直接結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、フェニレン基、スルフィド、ポリスルフィド基が代表的なものとしてあげられる。

【0024】

【化11】



(式中、R²⁸、R²⁹およびR³⁰は、それぞれC₁～C₄アルキル基を表し、R³¹およびR³²はそれぞれアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を表し、R³³、R³⁴、R²⁵およびR³⁵は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシリル基、アシリルアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基またはスルホンアミド基を表し、R³⁷、R³⁸およびR³⁹は、それぞれC₁～C₁₈アルキル基を表し、R⁴⁰はC₁～C₁₀アルキル基を表す。)

【0025】上記一般式(IIIc)中、R²⁸、R²⁹およびR³⁰は、直鎖でも分岐してもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブロピル基、n-ブチル基、s-e-c-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられ、特にt-ブチル基が好ましい。さらに、一般式(IIIe)において、R³⁷、R³⁸およびR³⁹のアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、オクチル基、ドデシル基等を挙げることができる。また、R⁴⁰のアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、s-e-c-ベンチル基、ヘキシル基、ノニル基等を挙げることができる。一般式(IIIc)～(IIIf)で示される化合物の具体例を表3～表10に示す。

【0026】

【表3】

17

18

化合物	(10)		
	R ²¹	R ²²	R ²³
III-1	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
III-2	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
III-3	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	sec-C ₄ H ₉
III-4	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃
III-5	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	C ₁ H ₃
III-6	t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
III-7	t-C ₄ H ₉	CH ₃	t-C ₄ H ₉
III-8	t-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁ H ₃
III-9	t-C ₄ H ₉	CH ₃	sec-C ₄ H ₉
III-10	t-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁ H ₃
III-11	t-C ₄ H ₉	C ₁ H ₃	C ₁ H ₃
III-12	t-C ₄ H ₉	C ₁ H ₃	t-C ₄ H ₉
III-13	t-C ₄ H ₉	C ₁ H ₃	sec-C ₄ H ₉
III-14	t-C ₄ H ₉	C ₁ H ₃	CH ₃
III-15	t-C ₄ H ₉	C ₁ H ₃	C ₁ H ₃
III-16	C ₁ H ₃	C ₁ H ₃	sec-C ₄ H ₉
III-17	C ₁ H ₃	C ₁ H ₃	t-C ₄ H ₉
III-18	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CH ₃
III-19	sec-C ₄ H ₉	sec-C ₄ H ₉	C ₁ H ₃
III-20	sec-C ₄ H ₉	sec-C ₄ H ₉	sec-C ₄ H ₉

【0027】

【表4】

30

40

50

化合物	R ³¹	R ³²	R ³³ ~ R ³⁶ (W, R, H)
III-21	C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₁₁	R ^W : C ₁₂ H ₁₁ (W)
III-22	C ₁₀ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₁	R ^W : C ₁ H ₁₁ (W)
III-23	C ₂₁ H ₁₁	C ₂₁ H ₁₁	R ^W : C ₁ H ₁₁ (W)
III-24	C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₉	R ^W : C ₁ H ₉ (W)
III-25	C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₉	R ^W : C ₁₂ H ₁₁ (W)
III-26	C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₉	R ^W : C ₁ H ₉ (W)
III-27	C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₉	R ^W : C ₁ H ₉ (W)
III-28	C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₉	R ^W : C ₁ H ₉ (W)
III-29	C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₉	R ^W : C ₁ H ₉ (W)
III-30	C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₁₁	R ^W : C ₄ H ₉ (W)
III-31	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ^W : C ₄ H ₉ (W)
III-32	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ^W : C ₁ H ₁₁ (W)
III-33	C ₁₂ H ₁₁	C ₁₂ H ₁₁	R ^W : C ₁₂ H ₁₁ (W)

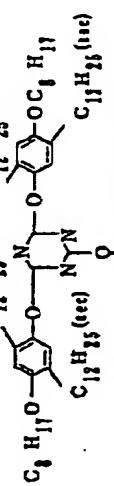
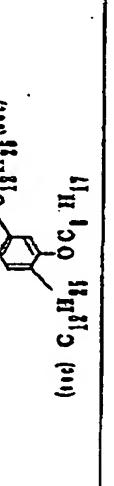
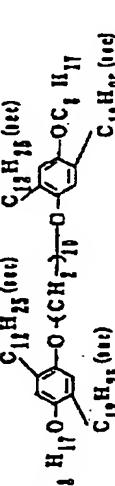
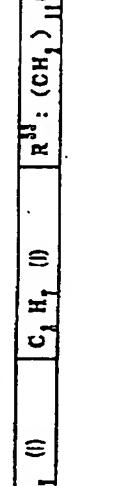
【0028】

【図5】

化合物	R ^H	R ^H	R ^H ~R ^H (同じ、未記入時)
III-31 C ₁ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₁	R ^H :C ₁ H ₁ (ee)	R ^H :CH ₁
III-35 C ₁₀ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ^H :C ₁ H ₁ (ee)	R ^H :CH ₁
III-36 C ₁₆ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₁	R ^H :C ₁₂ H ₁₀ (ee)	R ^H :CH ₁
III-37 C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₁₁	R ^H :CH ₁	R ^H :CH ₁
III-38 C ₁₂ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ^H :CH ₁	R ^H :CH ₁
III-39 C ₁₆ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₁	R ^H :CH ₁	R ^H :CH ₁
III-40 CH ₂ CH=CH ₁	CH ₂ CH=CH ₁	R ^H :C ₁ H ₁₁ (ee)	R ^H :C ₁ H ₁₁ (ee)
III-41 C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₁₁	R ^H :C ₁ H ₁ (ee)	R ^H :C ₁ H ₁ (ee)
III-42 C ₁₆ H ₁₁	C ₁ H ₁₁	R ^H :CH ₁ —N _— O	R ^H :CH ₁ —N _— O
III-43 C ₁₆ H ₁₁	C ₁₆ H ₁₁	R ^H :CH ₁ —N _— O	R ^H :CH ₁ —N _— O
III-44 C ₁₀ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₁	R ^H :C ₁₂ H ₁₀	R ^H :CH ₁
III-45 C ₁₀ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₁	R ^H :C ₁₂ H ₁₀	R ^H :CH ₁
III-46 C ₁₀ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₁	R ^H :C ₁₂ H ₁₀	R ^H :C ₁₂ H ₁₀
III-47 C ₁₂ H ₁₁	C ₁₂ H ₁₁	R ^H :C ₁₆ H ₁₁ (ee)	R ^H :C ₁₆ H ₁₁ (ee)
III-48 C ₁ H ₁₁	C ₁ H ₁₁	R ^H :(CH ₃) ₂ OCH ₁	R ^H :(CH ₃) ₂ OCH ₁

【0029】

【表6】

化合物	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁶ (HL, 未記入 ¹⁴ H)
III-40				R ¹³ : C ₁₁ H ₁₁ R ¹⁴ : C ₁₁ H ₁₁ R ¹⁵ : C ₁₁ H ₁₁ R ¹⁶ : C ₁₁ H ₁₁
III-41	C ₁₁ H ₁₁			R ¹³ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁴ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁵ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁶ : C ₁₁ H ₁₁ (ne)
III-42	CH ₃			R ¹³ : (CH ₂) ₁₀ D ₇ R ¹⁴ : OCH ₃ R ¹⁵ : C ₁₁ H ₁₁ R ¹⁶ : C ₁₁ H ₁₁
III-43				 R ¹³ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁴ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁵ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁶ : C ₁₁ H ₁₁ (ne)
III-44				 R ¹³ : C ₁₁ H ₁₁ R ¹⁴ : OCH ₃ R ¹⁵ : C ₁₁ H ₁₁ R ¹⁶ : C ₁₁ H ₁₁
III-45				 R ¹³ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁴ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁵ : C ₁₁ H ₁₁ (ne) R ¹⁶ : C ₁₁ H ₁₁ (ne)
III-46				 R ¹³ : (CH ₂) ₁₀ D ₇ R ¹⁴ : C ₁₁ H ₁₁ R ¹⁵ : C ₁₁ H ₁₁ R ¹⁶ : (CH ₂) ₁₀ OCH ₃

【0030】

【表7】

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴ —R ¹⁶ (BL, R ¹³ H)
III-66	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : CH ₃ —	R ¹¹ : CH ₃
III-67	CH ₃ —	CH ₃ —	R ¹¹ : C ₁₆ H ₁₁ (ee)	R ¹¹ : C ₁₆ H ₁₁ (ee)
III-68	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : CH ₃	
III-69	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : CH ₃	
III-70	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₉	R ¹¹ : Cl	R ¹¹ : Cl
III-71	C ₁₁ H ₁₁ (ee)	C ₁₁ H ₁₁ (ee)	R ¹¹ : N (CH ₃ , CH ₃ OH) 1	
III-72	C ₁₁ H ₁₁ (ee)		R ¹¹ : C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : C ₁₁ H ₁₁
III-73	C ₁₁ H ₁₁ (ee)	C ₁₁ H ₁₁ (ee)	R ¹¹ : CO ₂ C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : CH ₃ CO ₂ C ₁₁ H ₁₁
III-74	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : COCH ₃	
III-75	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : COC ₁₁ H ₁₁	
III-76	C ₁₁ H ₁₁ (ee)	C ₁₂ H ₂₅ (ee)	R ¹¹ : CO ₂ C ₁₁ H ₁₁	
III-77	C ₁₁ H ₁₁	C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : OC ₂ H ₅	R ¹¹ : OC ₂ H ₅
III-78	CH ₃ CO ₂ C ₁₁ H ₁₁	CH ₃ CO ₂ C ₁₁ H ₁₁	R ¹¹ : C ₁₁ H ₁₁ (ee)	R ¹¹ : C ₁₁ H ₁₁ (ee)

【表8】

【表8】

化合物	R ¹¹	R ¹²	R ¹³ ~ R ¹⁶ (III-L, 未記入(H))
III-89	CHCO ₂ C ₄ H ₉	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : CH ₃
III-90	C ₁₂ H ₂₅	CH ₂ CH ₂	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : NHCOCH ₃
III-91	C ₁₂ H ₂₅	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-92	C ₁ H ₁	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-93	C ₁ H ₁	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₆ H ₁₃ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-94	C ₁ H ₁	CH ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-95	C ₁ H ₁	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-96	C ₁ H ₁	CH ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-97	C ₁ H ₁	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-98	C ₁ H ₁	CH ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-99	C ₁ H ₁	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-100	C ₁ H ₁	CH ₁ CH ₂	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-101	C ₁ H ₁	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-102	C ₁ H ₁	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-103	C ₁ H ₁	CH ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)
III-104	C ₁ H ₁	C ₁ H ₁	R ¹¹ : C ₄ H ₉ (1) R ¹⁶ : C ₁ H ₁ (1)

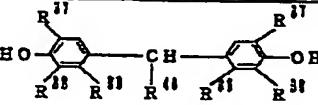
【0032】

【表9】

化合物	R^H	R^H	$R^H \sim R^H$ (組合、未記入略)
II-84	$CH_2 - \text{C}_6H_4 - \text{C}_6H_4$	$CH_2 - \text{C}_6H_4 - \text{C}_6H_4$	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-85	CH_2	CH_2	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-86	C_1H_7	C_1H_7	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-87	C_1H_7	C_1H_7	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-88	C_1H_7	CH_2	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-89	CH_2	CH_2	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-90	C_1H_7	C_1H_7	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-91	C_1H_7	C_1H_7	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-92	C_1H_7	C_1H_7	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-93	CH_2	CH_2	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-94	CH_2	CH_2	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-95	C_1H_7	C_1H_7	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-96	C_1H_7	C_1H_7	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-97	C_1H_7	CH_2	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$
II-98	CH_2	CH_2	$R^H : C_6H_{11} (0)$ $R^H : C_6H_{11} (0)$

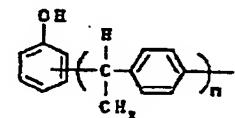
【0033】

【表10】

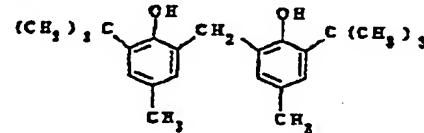
				(III-116)
化合物	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴
III-117	CH ₃	H	H	H
III-118	CH ₃	CH ₃	H	H
III-119	CH ₃	t-C ₄ H ₉	H	H
III-120	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	H
III-121	t-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃
III-122	CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉
III-123	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
III-124	t-C ₄ H ₉	H	CH ₃	H
III-125	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅
III-126	t-C ₄ H ₉	H	CH ₃	C ₂ H ₅
III-127	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅
III-128	t-C ₄ H ₉	H	CH ₃	C ₂ H ₅
III-129	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅
III-130	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
III-131	t-C ₄ H ₉	H	CH ₃	C ₂ H ₅

20

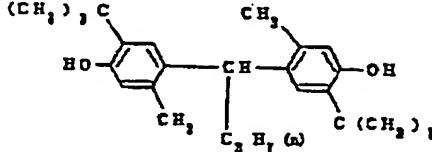
【0034】本発明において使用することができるヒンダードフェノール構造単位を分子内に有する化合物の代表的なものを以下に示す。
(III-112)



(III-112)



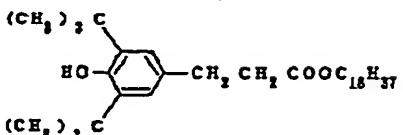
(III-114)



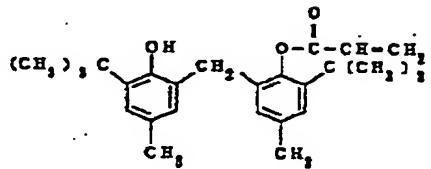
(III-116)

【0035】
【化12】

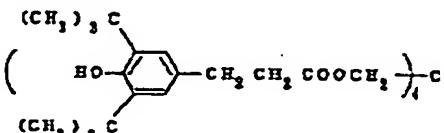
(III-113)



(III-115)

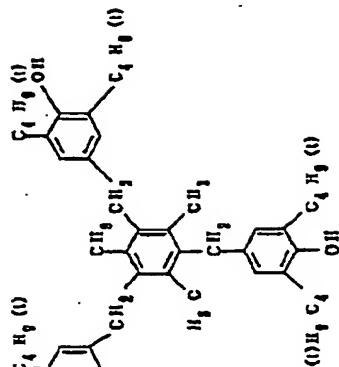


(III-117)

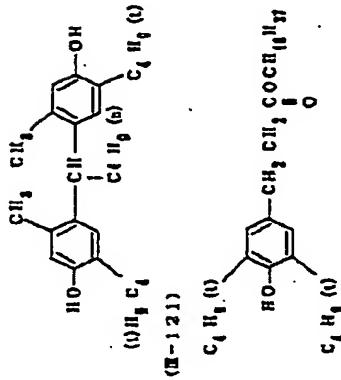


【0036】
【化13】

(18)



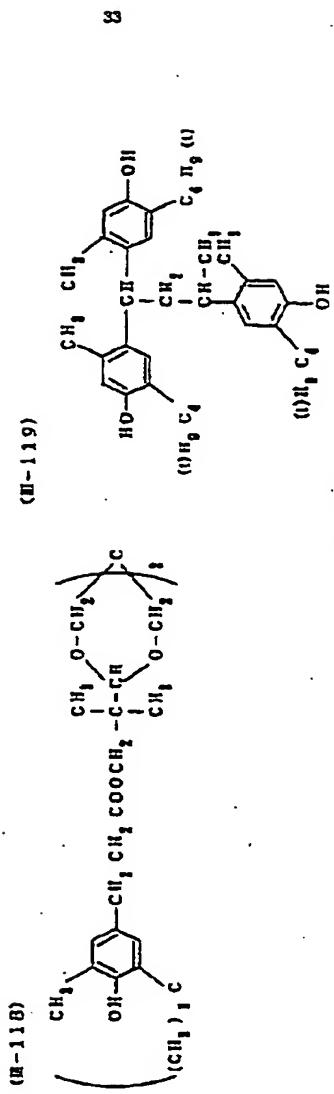
(II-122)



【化14】

46

58

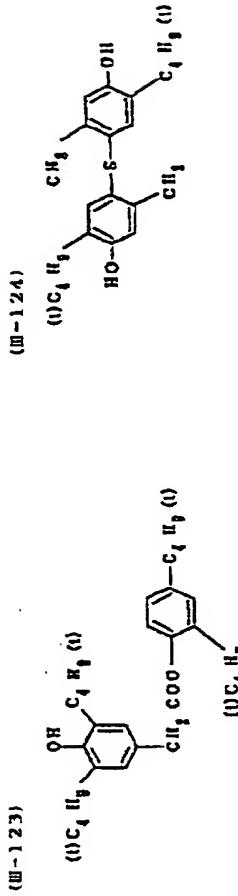


(II-119)

(II-120)

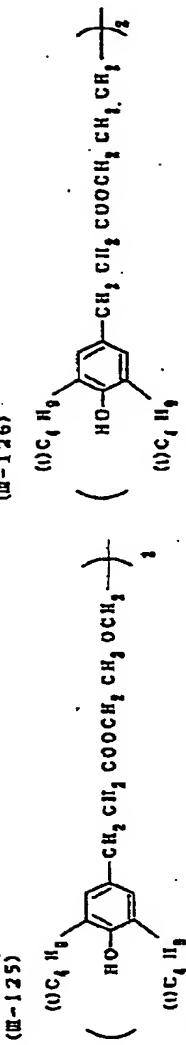
【0037】

【0038】



35

(III-125)

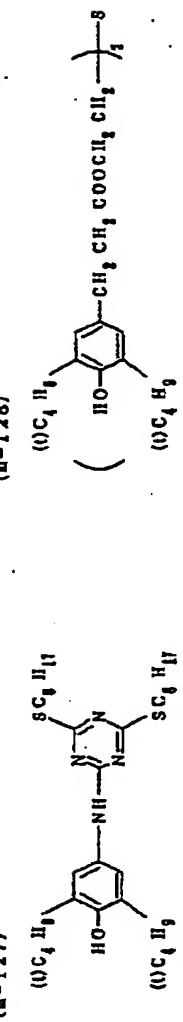


(19)

特開平7-271063

36

(III-127)



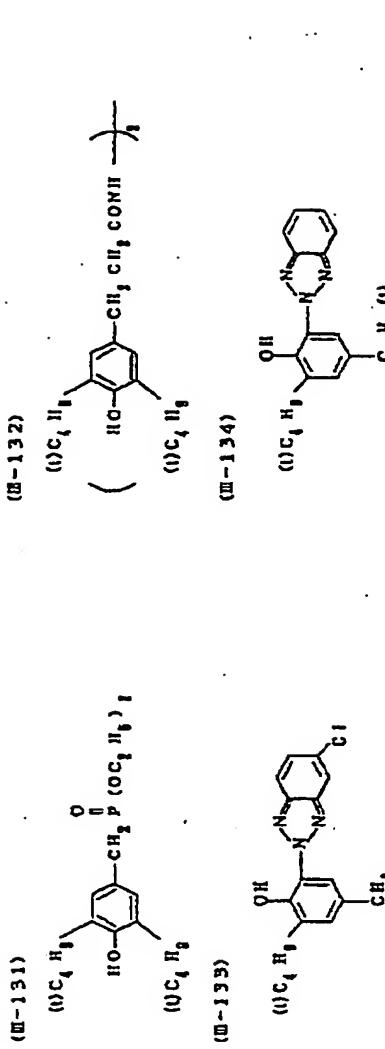
(III-129)



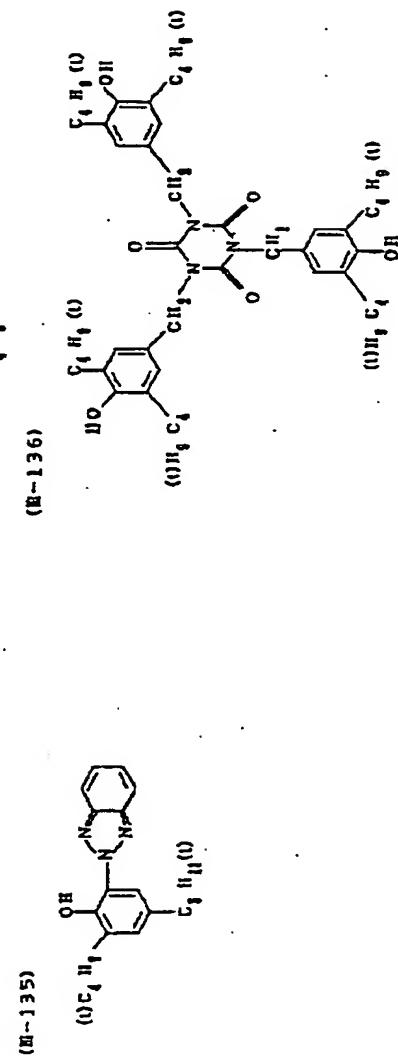
【化15】

40

6

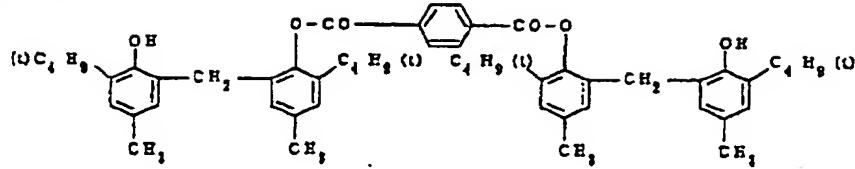


[0039]

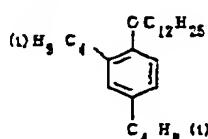


【化 16】

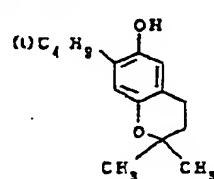
(II-137)



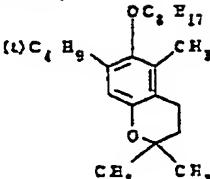
(II-138)



(II-139)



(II-140)



これらの化合物はいずれも容易に合成することができ、または市販品として入手が可能である。酸化防止剤の含有量は電荷輸送層全体に対して3~20重量%であることが必要であり、好ましくは5~10重量%の範囲である。酸化防止剤の含有量が3重量%よりも低くなると、感光層のオゾン劣化に対する改善が期待できなくなり、また、帯電の繰返安定性および環境安定性が劣化し、繰り返し使用時にトナーの融着などに起因するクリーニング不良や、傷の発生が生じるようになる。また、20重量%よりも多くなると、添加効果が飽和に達する上に、電気特性の繰り返しおよび環境安定性が劣化する。

【0040】電荷輸送層は、上記の材料を適当な有機溶剤に溶解し、塗布することによって形成することができる。電荷輸送層の膜厚は、一般に5~50μmに設定される。

【0041】次に、本発明の電子写真感光体におけるその他の構成について詳記する。本発明において、導電性基体としては、電子写真感光体において公知のものならば如何なるものでも使用することができる。導電性基体には、所望に応じて下引き層が形成されてもよい。下引き層形成材料としては、ポリビニルブチラール、シランカップリング剤、有機ジルコニア化合物、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾ

ール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、カゼイン、ポリアミド、にかわ、ゼラチン等、公知のものが使用できる。それらは、それぞれ適した溶剤に溶解して塗布される。下引き層の膜厚は、一般に0.1~2μmに設定される。

【0042】下引き層の上には電荷発生層が形成される。電荷発生層は、電荷発生材料を必要に応じて結着樹脂に分散させて形成される。電荷発生材料としては、例えば、分光増感されたセレンおよびセレン合金；CdS、CdSe、CdSSe、ZnOおよびZnS等の分光増感された無機光導電体、金属または無金属フタロシアニン顔料、ビスマゾ顔料、トリスアゾ顔料等のアゾ顔料、スクエアリウム化合物、アズレニウム化合物、ペリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、多環キノン顔料、シアニン色素、キサンテン染料、ポリ- α -ビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノン等からなる電荷移動錯体、ビリリウム塩染料とポリカーボネート樹脂からなる共晶錯体等があげられる。結着樹脂としては、周知のもの、例えば、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体または共重合体、酢酸ビニル重合体または共重合体、セルロースエステルまたはエーテル、ポリブタジエン、ポリウレタン、エポキシ樹脂等が用い

られる。電荷発生層の膜厚は、一般に、0.1~5 μm の範囲に設定される。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例において、「部」は、「重量部」を意味する。

実施例1

アルミニウム基板上に、ジルコニウム化合物（商品名：オルガチックスZC540、マツモト製薬社製）10部およびシラン化合物（商品名：A1110、日本ユニカ一社製）1部を1-ブロバノール40部およびブタノール20部からなる混合物に溶解して得られた溶液を浸漬コーティング法によって塗布し、120℃において10分間加熱乾燥して、膜厚0.5 μmの下引き層を形成した。次に、クロロガリウムフタロシアニン結晶1部を、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂（商品名：VMCH、ユニオンカーバイド社製）1部および酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスピーブと共にペイントシェーカーで1時間処理し分散した後、得られた塗布液を上記下引き層上に浸漬コーティング法によって塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して、膜厚約0.15 μmの電荷発生層を形成した。次に、例示番号（18）で示される繰り返し構造単位よりなるポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロンZ-300、三菱ガス化学社製、粘度平均分子量30,000）2部、例示番号II-9の電荷輸送材料1部、例示番号II-11の電荷輸送材料1部、および例示番号III-114の酸化防止剤0.21部を、テトラヒドロフラン20部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法によって塗布し、120℃において1時間加熱乾燥して、膜厚20 μmの電荷輸送層を形成した。使用材料を表11に示す。

【0044】このようにして得られた電子写真用感光体を、レーザープリンター改造スキャナー（XP-11：富士ゼロックス社製）を用いて、常温常湿（20℃、40%RH）の環境下、グリッド印加電圧-700Vのス

コロトロン帯電器で帯電し（A）、780nmの半導体レーザーを用いて、1秒後に5エルグ/cm²の光を照射して露光を行い（B）、さらに、3秒後に50エルグ/cm²の赤色LED光を照射して除電を行う（C）というプロセスによって、各部の電位を測定した。また、5000回繰り返し帯電後の測定も行った。また、低温低湿（10℃、15%RH）、高温高湿（28℃、85%RH）の各々の環境下でも同様に測定を行い、3環境間での各電位の変動量を測定し、環境安定性評価を行った。さらに、これらの電子写真感光体をレーザープリンタ（XP-11：富士ゼロックス社製）に装着し、高温高湿下（28℃、85%RH）で10,000枚の耐久試験を行い、耐久評価を行った。その結果を表12に示す。

【0045】実施例2

電荷輸送層用樹脂を例示番号（1）で示される繰り返し構造単位よりなるポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量55,000）2部、電荷輸送材料を例示番号II-24の化合物1部、例示番号II-25の化合物1部、酸化防止剤を例示番号III-4の化合物0.13部に代えて用いた以外は、実施例1と同様にし電子写真感光体を作製し、評価した。その結果を表12に示す。使用材料を表11に示す。

実施例3および4

実施例1と同様にして、下引き層および電荷発生層を形成し、その上に表11に示す組成の電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作製し、同様に評価した。その結果を表12に示す。

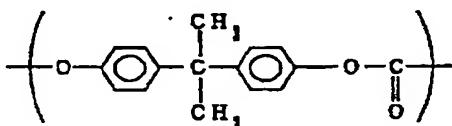
【0046】比較例1~8

実施例1と同様にして下引き層および電荷発生層を形成し、その上に、表11に示す組成の電荷輸送層を形成して、比較のための電子写真感光体を作製し、評価した。なお、電荷輸送層における塗布用有機溶剤およびその組成、乾燥条件、膜厚は実施例1と同様であった。評価した結果を表12に示す。

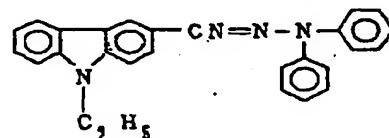
【表11】

	電荷輸送樹脂		電荷輸送材料		酸化防止剤	
	例示化合物番号	粘度平均分子量	例示化合物番号	例示化合物番号	組成(部)	
実施例1	(18)	30000	II-9 + II-11	III-114	0.21	
実施例2	(1)	55000	II-24 + II-25	III-4	0.13	
実施例3	(31)	70000	II-22 + II-23	III-25	0.4	
実施例4	(33)	80000	II-25 + II-27	III-102	0.3	
比較例1	(18)	30000	II-24 + II-25	なし	なし	
比較例2	(1)	30000	II-2	III-4	0.21	
比較例3	ホカホキ-1A	40000	II-9 + II-11	III-114	0.21	
比較例4	(18)	30000	II-24 + II-2	III-4	0.21	
比較例5	(18)	30000	II-9 + II-11	III-4	0.082	
比較例6	(18)	20000	II-24 + II-25	II-114	0.21	
比較例7	(18)	30000	II-9	III-114	0.21	
比較例8	(18)	30000	II-11	III-114	0.21	

ポリカーボネートA



ヒドラゾン



【0047】

【表12】

No.	初期特性(1回)				燃焼特性(5000回)				環境安定性				一万枚 プリント数 の成形層 膜厚 (μm)
	電位(A) VII (V)	電位(B) VL (V)	電位(C) VTP (V)	電位(D) VI (V)	電位(A) VL (V)	電位(B) VTP (V)	電位(C) VTP (V)	電位(D) VI (V)	電位	変動量	電位	変動量	
実例1	-670	-110	-20	-070	-120	-30	10	10	*	10	*	2.0	
実例2	-680	-120	-30	-070	-130	-40	10	10	*	10	*	1.9	
実例3	-670	-110	-20	-080	-120	-30	10	10	*	10	*	1.9	
実例4	-680	-110	-30	-060	-120	-40	5	5	*	10	*	1.8	
比較例1	-670	-120	-40	-640	-160	-50	20	30	+	20	+	2.2	
比較例2	-670	-110	-30	-650	-160	-50	20	30	**	30	+	2.4	
比較例3	-680	-120	-40	-640	-170	-60	20	30	**	40	+	3.6	
比較例4	-660	-120	-50	-640	-180	-70	20	40	**	50	+	3.1	
比較例5	-670	-120	-20	-680	-120	-40	10	20	+	20	+	2.2	
比較例6	-670	-120	-30	-640	-170	-40	20	20	++	30	+	2.5	
比較例7	-680	-130	-40	-690	-150	-50	10	20	**	20	++	2.4	
比較例8	-660	-120	-50	-700	-160	-80	10	20	**	20	++	2.5	

* 白斑・黒点などの画質欠陥の発生なし
** 緩衝低下、コントラスト低下

+ トナーの詰着などの原因によるクレーニング不良防止
++ 他の発生

【0048】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、感光層の表面が上記の構成を有するから、(1)表面層の機械的特性、特に耐摩耗性に優れている、(2)電気特性、特に繰り返し使用時での残留電位の上昇を抑えることができ、コントラスト電位の変動に優れ、安定性が改善されている、(3)画像ぼけ、画像ぬけがなく、高画質／高

解像性に優れ、特にオゾンや高温高湿での劣化に対して改善されている、(4)クリーナー、特にブレードクリーナによるクリーニング不良が無く、画像品質低下を防止できる、(5)電子写真感光体表面層や直接接触帶電部材表面にトナー詰着を起こしにくい、という優れた効果を有する。